

## ⑫ 特許公報(B2)

平5-45714

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>D 06 N 3/00  
D 04 H 1/42  
1/48

識別記号

D A A

X  
A

庁内整理番号

7141-4F  
7199-3B  
7199-3B

⑭ 公告 平成5年(1993)7月9日

発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 皮革様の風合いを有するシート状物の製造法

⑯ 特 願 昭60-249597

⑰ 公 開 昭62-110990

⑱ 出 願 昭60(1985)11月6日

⑲ 昭62(1987)5月22日

⑳ 発 明 者 金 平 坦 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

㉑ 発 明 者 榎 本 熊 野 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

㉒ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 岡山県倉敷市酒津1621番地

㉓ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

審 査 官 酒 井 美 知 子

1

## ㉔ 特許請求の範囲

1 70℃の熱水中における収縮率が少なくとも20%であり、かつ結晶化度が20%未満の収縮性ポリエステル繊維Aと、収縮率が10%未満であり、かつ結晶化度が少なくとも20%である非収縮性ポリエステル繊維Bとを、混綿率A/Bが重量で90/10～10/90の範囲内で混綿して不織ウェブを形成し、絡合処理して絡合不織布とし、該絡合不織布に収縮処理を施こして面積収縮率20～75%の収縮を付与し、収縮と同時にまたは収縮後にポリエステル繊維Aの結晶化度が少なくとも30%になるように結晶化処理を行って繊維シートを得、次いで該繊維シートには弾性ポリマーを主体とする重合体の溶液または分散液を含浸した後、湿式法また乾式法で凝固し、乾燥して得たシート状物を仕上げることを特徴とする皮革様の風合いを有するシート状物の製造法。

2 ポリエステル繊維がポリエチレンテレフタレートまたはエチレンテレフタレート単位を80モル%以上含む共重合ポリエチレンテレフタレートである特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3 ポリエステル繊維Aが紡糸速度2500～4100m/分の範囲で紡糸して得た延伸処理を施さない繊維である特許請求の範囲第1項記載の製造法。

4 結晶化処理が加熱処理または/および溶剤処理で行う特許請求の範囲第1項記載の製造法。

5 厚さ1.0±0.1mmの繊維シートの反発角度が

100～170度である特許請求の範囲第1項記載の製造法。

6 弾性ポリマーがソフトセグメント量70～50重量%含有するポリウレタン(ウレア)エラストマーである特許請求の範囲第1項記載の製造法。

## 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は皮革様、とりわけ牛革に類似した風合いおよび二次製品加工性を有するシート状物の製造法に関するものである。

## 〔従来の技術〕

従来、皮革様シート状物を作るために使用する繊維シートの製造法には多くの提案がなされている。例えば特公昭41-21475号公報には繊維マットを30～80%の面積収縮をさせたのち、合成重合体結合剤を含浸し、凝固してスエード様材料を製造することが提案されている。また近年になつて特公昭56-18698号公報には熱収縮率の異なるポリエステル繊維を特定割合で混綿してウェブを作り、熱収縮処理してカンチレバー剛軟度が90mm以下の柔軟な不織布を作る。特公昭59-53388号公報には潜在的自発伸長性を有する高収縮性ポリエステル繊維でウェブを作り、絡合処理した後収縮処理し、次いで自発伸長熱処理を行ってドレープ性のある柔軟な繊維シートを作る。更に、特開昭56-37353号公報、特開昭56-165054号公報、特開昭57-42952号公報には自発伸長性を有する高

2

3

収縮性繊維と低収縮性繊維を混綿してウェブを作り、絡合処理した後収縮処理し、次いで自発伸長熱処理を行って柔軟な繊維シートを作る。また特公昭60-37208号公報には高収縮性合成繊維のウェブを細い水流を噴射して交絡させ、湿熱処理で収縮し、しかる後加圧下で熱固定する繊維シートの製造法が提案されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

従来の製造法で作られた繊維シートは、収縮処理によって繊維の絡み合いの程度が高まり、見掛け密度の高いものとなる。しかし、単に絡み合いの程度を高め、見掛け密度を高めても風合いはフェルト的で、例えば紳士靴用牛革のような腰のある風合いの繊維シートにはほど遠いものである。一方、収縮処理した後に自発伸長処理したものは柔軟性が付与されて、むしろドレープ性の改良には効果的ではあるが、握つたときの感覚が牛革のような腰のある風合いの繊維シートには至っていない。

更に、収縮しただけの繊維シートは繊維の固定が十分でないため、比較的小さな張力でも伸びて形態的にも不安定であり、収縮処理した繊維シートに弾性重合体を含有せしめて作った繊維質シートであつても二次製品加工時あるいは着用時に形態変化を生じやすく、繊維質シートの風合い上の良さを最終製品にまで結びつけることが困難であつた。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は従来の収縮性ポリエステル繊維を使用した繊維シートを用いた場合には得られなかつた皮革様、とりわけ牛革に類似した腰のあるまろやかな風合いおよび二次製品加工性を有し、二次製品加工時あるいは着用時の形態安定性に優れた表面被覆層を有するシート状物を製造法にある。

すなわち、本発明は70℃の熱水中における収縮率が少なくとも20%であり、かつ結晶化度が20%未満の収縮性ポリエステル繊維Aと、収縮率が10%未満であり、かつ結晶化度が少なくとも20%である非収縮性ポリエステル繊維Bとを、混綿率A/Bが重量で90/10~10/90の範囲内で混綿して不織ウェブを形成し、絡合処理して絡合不織布とし、該絡合不織布に収縮処理を施こして面積収縮率20~75%の収縮を付与し、収縮と同時にまたは収縮後にポリエステル繊維Aの結晶化度が少なく

4

とも30%になるように結晶化処理を行って繊維シートを得、次いで該繊維シートには弾性ポリマーを主体とする重合体の溶液または分散液を含浸し必要によりさらに塗布した後、湿式法また乾式法で凝固し、乾燥して得たシート状物を仕上げるることによって皮革様の風合いを有するシート状物を製造するものである。

本発明のシート状物の製造法における特徴は結晶化度が小さい収縮性ポリエステル繊維を用いて絡合不織布を作り、収縮処理後に繊維の結晶化度を高めることによって収縮した繊維を剛性化し、絡合不織布の形態変化に対して安定化させると共に、皮革様の腰のある風合いを有するものとするにある。

本発明で使用する低結晶化度で高収縮性のポリエステル繊維Aは、ポリエチレンテレフタレートまたはエチレンテレフタレート単位を80モル%以上含む共重合ポリエチレンテレフタレートを溶融紡糸し、捲取速度4100m/分未満で捲取り、繊維構造を低結晶性・低配向性のままとしておく、あるいは通常の溶融紡糸で得たポリエステルフィラメントを結晶化の高くならない低温度で延伸して得られる収縮率が少なくとも20%、結晶化度が20%未満の低結晶化度のままにしておくなどの方法で得たポリエステル繊維である。

一方、結晶化度が少なくとも20%である高結晶化度で非収縮性のポリエステル繊維Bはポリエチレンテレフタレートを溶融紡糸し、捲取り速度4100m/分以上で捲取り、繊維構造を高結晶性・高配向性のものとするあるいは通常の溶融紡糸で得たポリエステルフィラメントを通常の延伸、熱処理によって収縮率が10%以下、結晶化度が少なくとも20%、好ましくは約25~50%である高結晶化度とするなどの方法で得たポリエステル繊維である。

高収縮性のポリエステル繊維Aおよび非収縮性のポリエステル繊維Bの混綿方法は、紡糸して得たそれぞれのポリエステル繊維に、絡合不織布を作るに必要な油剤を付与し、捲縮し、不織布の製造ができる繊維長、好ましくは100mm未満の繊維長に切断した短繊維とし、それぞれのポリエステル短繊維を所定量づつ秤量して混綿する方法。ポリエステル繊維AおよびBをトウ状で所定の比率で合糸しつつ捲縮機に導入し、共捲縮し、所望の

5

繊維長に切断して混綿されたポリエステル短繊維とする方法で混綿する。

混綿したポリエステル繊維はランダウムウェブ、クロスラツパー、抄造法等でウェブを作り、ニードルパンチ法、高圧流体噴射法あるいは両方法の併用による絡合処理で絡合不織布とする。絡合不織布の重量は指向する製品用途によつて異なるが、一般には100~1500 g/m<sup>2</sup>の範囲である。次に、絡合不織布の収縮処理は絡合不織布を熱水中に浸漬する方法、スチーム雰囲気中または乾熱雰囲気中で熱処理する方法、加熱面に接触させる方法などが適用できる。収縮処理による面積収縮率は収縮性のポリエステル繊維Aの混綿率で異なり、その混綿率は指向する製品用途によつて異なるがポリエステル繊維AおよびBの混綿率A/Bは重量で90/10~10/90、好ましくは85/15~20/80の範囲内である。繊維質シートが腰の強い、反発弾性の高いものを望むなら、ポリエステル繊維Aの混綿率を高めて収縮率の高いものにし、更に剛性を高めたものとする。一方、繊維質シートが腰の強さをあまり強調しないで充実感を望むなら、ポリエステル繊維Aの混綿率を低めて収縮率を低いものにする。そして、面積収縮率は20~75%の範囲内にあるように選ぶ。また、収縮処理によつてポリエステル繊維Aの結晶化度が高まれば、その後の結晶化処理を必要としないが、熱水収縮処理では一般に十分な高結晶化度のポリエステル繊維にはならないために、更に結晶化処理を行う必要がある。結晶化処理は、例えば、熱水収縮処理後の繊維シートを150℃以上、繊維の溶融温度より20℃低い高温で熱処理を行う方法、アセトン、四塩化エタン、ベンゼン、トルエン、N,N'-ジメチルホルムアミド等の有機溶媒で処理する方法などでポリエステル繊維Aの結晶化度を少なくとも30%になるようにする。このようにして得た繊維シートは厚さ1.0±0.1mmにおいてJIS L-1096の測定法に準拠して測定した30秒後の反発開角度が100~170度の範囲にある反発弾性に優れた繊維シートである。一方、結晶化度が小さいと反発弾性が小さくて握つたときの感覚がフェルト的な風合いの域にとどまる。

また、本発明の繊維シートに含浸および表面被覆用塗布するのに使用する弾性ポリマーとしては、例えば、平均分子量500~3000のポリエー

6

ルジオール、ポリエステルジオール、ポリラクトンジオール、ポリカーボネートジオールなどから選ばれたポリマージオール、芳香環を有するジイソシアネート、脂環を有するジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネートなどから選ばれた有機ジイソシアネートおよび活性水素原子を少なくとも2個有する鎖伸長剤を反応して得たポリウレタンエラストマーあるいはポリウレタンウレアエラストマーであつて、好ましくはポリマー中に占めるポリマージオール成分量(ソフトセグメント量)が70~50重量%の範囲内にすることが柔軟性で、かつこりこりした腰のある風合いのシート状物を得ることができる。その他、繊維シートに含有せしめるのに使用される弾性ポリマーとしてはポリアクリル酸エステル、合成ゴム等がある。また弾性ポリマーは溶剤に溶解した溶液または分散剤に分散させて使用するが、必要に応じて他の重合体を溶解または分散させて使用する。その他充填剤、着色剤、可塑剤、難燃剤、凝固調節剤等を添加した組成液として使用することも好ましい。

次に、繊維シートには弾性ポリマーを主体とする重合体の溶液または分散液を含浸し、必要により更に表面に弾性ポリマーを主体とする重合体の溶液または分散液を塗布し、重合体の非溶剤系の凝固液中に浸漬して湿式法で凝固するまたはスチーム雰囲気中あるいは乾熱雰囲気中で処理する乾式法で凝固するなどの方法で重合体を凝固してシート状物とする。凝固して得た重合体の好ましい形態な多孔質構造を形成したものとなることである。また凝固した重合体は繊維シートの繊維と非接着、好ましくは重合体と繊維との間に空隙を形成させることが最終製品としての風合い、外観、二次製品加工性のうえに好ましいため、繊維シートに重合体を含浸するに先立つて、任意の段階で繊維にはあらかじめ離型性物質を付与しておく、あるいは繊維シートに含浸する重合体溶液または分散液には離型性物質を添加しておくなどの処置を行う。

得られたシート状物は必要に応じて公知の方法により表面平滑化、銀面層の付与、表面着色処理あるいは染色処理、表面模様付け、柔軟化処理などの仕上処理を施こして皮革様のシート状物とする。

なお、本発明におけるポリエステル繊維の結晶

化度は密度法で測定した値であつて、完全非結晶性の密度 $1.335 \text{ g/cm}^3$ および完全結晶性の密度 $1.455 \text{ g/cm}^3$ として求めた。

#### 〔実施例〕

次に、本発明の実施態様を具体的に実施例で説明する。実施例中の部分および％はことわりのない限り重量に関するものである。

#### 実施例 1

ポリエチレンテレフタレートを溶融紡糸し、紡糸速度 $3500 \text{ m/分}$ で紡糸し、得られたフィラメントは未延伸のまま油剤を付与して機械捲縮を付与し、低温風の乾燥機で乾燥し、繊維長 $51 \text{ mm}$ に切断した。この繊維は単繊維繊度 $2.5$ デニール、 $70^\circ\text{C}$ の熱水中での収縮率 $52\%$ 、結晶化度 $7.5\%$ の収縮性のポリエステル繊維であつた。これをポリエステル繊維Aとした。一方、ポリエチレンテレフタレートを溶融紡糸し、紡糸速度 $5000 \text{ m/分}$ で紡糸し、得られたフィラメントは未延伸のまま油剤を付与して機械捲縮を付与し、熱風乾燥し、繊維長 $51 \text{ mm}$ に切断した。このポリエステル繊維は単繊維繊度 $2.5$ 、デニール、 $70^\circ\text{C}$ の熱水中で収縮率 $3\%$ 、結晶化度 $37\%$ の非収縮性のポリエステル繊維であつた。これをポリエステル繊維Bとした。

このポリエステル繊維AおよびBをそれぞれ $40\%$ と $60\%$ の割合で混綿し、解綿・解繊した後、ランダムウェバーで重量約 $110 \text{ g/m}^2$ のランダムウェブを作成し、2枚積層した後、針番手 $\#40$ でニードルパンチング処理し、次いで $70^\circ\text{C}$ の熱水中に1分間浸漬し、マングルで絞つた。不織布の形態は熱処理前に比べて方向に $23\%$ 、幅方向に $20\%$ 、面積収縮率 $38.4\%$ の収縮した不織布であつた。次いでこの含水不織布を $150^\circ\text{C}$ に加熱した金属プレート間にはさみ、面圧 $0.5 \text{ kg/cm}^2$ で加圧した30秒間熱処理した。得られた繊維シート〔I〕は厚み $1.20 \text{ mm}$ 、見掛密度 $0.297 \text{ g/cm}^3$ であり、この繊維シートを厚さ $1.0 \text{ mm}$ にして測定した反発角度は $132^\circ$ であつて、握つた感覚は牛革様の腰のある良好な風合いを有していた。またポリエステル繊維A単独で作つた不織布を同時に処理して得た繊維シートの繊維で測定した結晶化度は $35\%$ であつた。

次に、上記繊維シート〔I〕には、平均分子量 $1500$ のポリカプロラクトングリコールと4,4'-ジフニルメタンジイソシアネートとエチレングリコールとを反応して得たソフトセグメント量 $55.8$

％のポリエステル系ポリウレタンエラストマー $15\%$ 、カーボンブラック $0.2\%$ ノニオン系活性剤 $0.5\%$ 、ジメチルホルムアミド $84.3\%$ の組成液を飽充し、更に上記組成液を液量で約 $530 \text{ g/ml}$ の量を塗布し、ジメチルホルムアミド $40\%$ 水溶液中に浸漬して30分間処理し、ポリウレタンエラストマーを凝固し、水洗し、乾燥した。

得られたシート状物は多孔質ポリウレタンエラストマー被覆層を有したものであり、このシート状物の被覆層表面にポリウレタンに黒色着色剤を添加して調整した黒インクをグラビア印刷し、カーフ調のエンボシングを施して得た皮革様シート状物は柔軟であつて牛革様の腰のある風合いと、たて方向および幅方向に $10\%$ 引き伸ばしねもつりもろがなく、かつ折れしわも皮革様の自然に発生する細かいものである。また製靴性も皮革と同様の作業性で、仕上り感も良好であつた。

比較のために、共重合ポリエチレンテレフタレートと通常の捲取り、延伸、捲縮処理して高収縮性のポリエステル繊維Cを得た。このポリエステル繊維は単繊維繊度 $2.5$ デニール、 $70^\circ\text{C}$ の熱水中での収縮率 $26\%$ 、結晶化度 $32\%$ であつた。

次にポリエステル繊維Cおよび上記ポリエステル繊維Bをそれぞれ $40\%$ と $60\%$ の割合で混綿し、実施例1と同一の処理を行つて、面積収縮率 $19\%$ の収縮した不織布を得た。次いでこの含水不織布を $150^\circ\text{C}$ に加熱した金属プレート間にはさみ、面圧 $0.5 \text{ kg/cm}^2$ で加圧して30秒間熱処理した。得られた繊維シートは厚み $1.17 \text{ mm}$ 、見掛密度 $0.277 \text{ g/cm}^3$ である。この繊維シートの反発角度は厚さ $1.0 \text{ mm}$ において約 $96^\circ$ であり、反発弾性が小さくフェルト的な感じが強いものである。この繊維シートに上記実施例1と同様にポリウレタンエラストマーを含浸および塗布した後、ジメチルホルムアミド $40\%$ 水溶液中に浸漬して凝固し、得られたシート状物を上記と同様に表面仕上げを行つて得た皮革様シート状物はボキボキと折れ込み骨ばつた感じで、つりもろが著しく、製靴仕上りもあまり良くなかつた。

#### 実施例 2～5

ポリエチレンテレフタレートを通常の溶融紡糸法で紡糸し、捲取り速度 $1000 \text{ m/分}$ で巻取り、 $75^\circ\text{C}$ の熱水中で $3.0$ 倍延伸し、続いて $95^\circ\text{C}$ の熱水中

で0.7倍延伸・熱固定し、繊維油剤を付与し、機械捲縮をかけて繊維長51mmに切断した、得られたポリエステル繊維は繊度1.5デニール、70℃の熱水中での収縮率1.5%、結晶化度43.5%の非収縮性のポリエステル繊維Dを得た。

実施例1の収縮性のポリエステル繊維Aおよびポリエステル繊維Dを第1表に示した混綿率で混綿し、ランダムウェバーで重量約80g/㎡のウェブを作成し、得られたウェブを3枚積層し、ニードルパンチングを両面から行い、重量248g/㎡の絡合不織布を作り、実施例1と同様に70℃の熱水中で収縮処理し、乾燥して繊維シートを得た。

次に、各繊維シートを濃度1%のシリコン系油状滑剤（商品名CRISVON ADDITIVE No.10：大日本インキ化学工業株式会社製品）の水分散液中に浸漬し搾液して繊維重量に対して160%の付着率とした後、150℃に加熱した金属プレート間に挟み、面圧0.5kg/㎡で加圧しつつ1分間熱処理した。得られた繊維シート中のポリエステル繊維Aの結晶化度は35.5%であり、厚さ1.0mmにおける繊維シートの反発角度は実施例が109～151度で繊維シート自体で牛革様の腰のある風合いを有し\*

\*ており、比較例1は反発角度95度でフェルト的な風合いであり、また比較例2は反発角度で171度やや硬めの風合いであつた。この繊維シートの面積収縮率および見掛密度を第1表に示した。

5 各繊維シートには平均分子量2000のポリブチレンアジベートグリコール、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび1, 4'-ブタンジオールを反応させて得たポリウレタンエラストマーを15%、カーボンブラック0.5%、ステアリルアルコール0.5%およびジメチルホルムアミド84%の組成液を含浸し、飽充した後、更に同じポリウレタンエラストマー組成液を液量で460g/㎡になる量を塗布し、ジメチルホルムアミド40%水溶液中に浸漬し、30分間凝固し、水洗し、乾燥して多孔質ポリウレタンエラストマー被覆層を有したシート状物であつた。このシート状物の被覆層表面に黒色着色剤を添加して調整したポリウレタン系の黒インクをグラビア印刷し、牛革（キップ）調のエンボシングを施こして皮革様のシート状物を得た。このシート状物を厚さ1.0mmにスライスして測定した反発角度および握った感覚を第1表に示した。

第 1 表

番号	混綿率(%)		繊維シート		シート状物	
	収縮繊維A	非収縮繊維D	面積収縮率(%)	見掛密度(g/㎡)	反発角度(度)	握った感覚(風合い)
実施例2	80	20	58.2	0.42	162	靴用牛革様の腰のある風合い
// 3	60	40	49.7	0.35	157	同上
// 4	35	65	36.3	0.28	145	子供靴に適した腰のある柔軟性の風合い
// 5	25	75	29.4	0.25	149	グローブ用牛革様の腰のある風合い
比較例1	5	95	7.0	0.19	176	ゴム様反発が大きい風合い
// 2	95	5	64.8	0.50	179	反発性が大きく硬い風合い

次に、各皮革様のシート状物を二次製品に加工して得た製品については、実施例2の製品は紳士用甲革として、実施例3の製品はカジュアル靴用甲革として、実施例4の製品は幼児用靴甲革として、また実施例5の製品はボストンバッグ用素材として好適なものであつた。一方比較例1の製品は挫折した折れしわで、折れ目に骨立ちが目立ち、二次製品加工性が悪いため製品仕立上りが良

くない。また比較例2の製品は紳士靴用甲革として使用して仕上げた靴は硬くて履心地が悪く、しかも折れしわが細かくて外観がビニル調のものであつた。

#### 実施例 6～9

実施例2～5の各繊維シートに平均分子量1500のポリテトラメチレンエーテルグリコール60部とポリカプロラクトングリコール40部からなる混合

## 11

ポリマーグリコール、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよびエチレングリコールを反応させて得たポリウレタンエラストマーを13%、カーボンブラック0.5%、ステアリルアルコール0.5%およびジメチルホルムアミド86%の組成液を含浸し、飽充したのち、余分な組成液をかき取ってジメチルホルムアミド35%水溶液中に浸漬し、30分間凝固し、水洗し、乾燥してシート状物を得た。

このシート状物の表面をバフイングして平滑面とし、ポリウレタンエラストマーのエマルジョン液を固型分量で50g/m<sup>2</sup>になるようにロールコーティング法で塗布し、乾燥・熱処理して表面被覆層を形成し、更に黒顔料を添加したポリウレタン系着色仕上剤を固型分量で約13g/m<sup>2</sup>になるよう

## 12

ラビアロールコーティング法で塗布し、牛革調模様のエンボスロールで加熱エンボシングして表面に模様付けした後、更につや調節用仕上剤をグラビアロールコーティング法で塗布し、揉加工して銀付皮革様シートを得た。

実施例6の製品は紳士靴用甲革として、実施例7の製品はカジュアル靴用甲革として、実施例8の製品は幼児用靴甲革として、また実施例9の製品はボストンバッグ用素材として好適なものであった。

## 〔発明の効果〕

本発明のシート状物は皮革様とりわけ紳士靴の甲革に使用する上等な牛革様の挫折感のない腰のある風合いを有し、二次製品加工性および仕上りに優れた皮革様のシート状物である。